

② 公開特許公報 (A)

昭56-54252

② Int. Cl.¹
C 03 C 3 30
3.04
13.00

識別記号
103

序内整理番号
6674-4G

② 公開 昭和56年(1981)5月14日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

② アルミノ珪酸塩ガラス

② 発明者 長谷川泰

茨城県新治郡桜村大字金田1834

② 特 願 昭54-129129

-1

② 出 願 昭54(1979)10月5日

② 出 願人 科学技術庁無機材質研究所長

目 次

② 発明の名称 アルミノ珪酸塩ガラス

② 特許請求の範囲

1. SiO_2 45～65モル%、 Al_2O_3 5～20モル%、アルカリ土類金属氧化物約1モル%を基本組成とする一般式、 $\text{R}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (ただしRはCa、Mg等のアルカリ土類金属を表す)のアルミノ珪酸塩ガラスにおいて、 $\text{R}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (モル比がR : Al_2O_3 : SiO_2 = 55～70 : 70)、 R が MgO と CaO とからなり、 CaO : MgO のモル比が3 : 1～3 : 2、 Al_2O_3 : SiO_2 のモル比が5 : 50～20 : 50であることを特徴とするアルミノ珪酸塩ガラス。

2. SiO_2 の一部を ZnO 又は TiO_2 若しくはその混合物で置換した特許請求の範囲第1項記載のアルミノ珪酸塩ガラス。

② 発明の詳細な説明

本発明はアルミノ珪酸塩ガラスの改良に関する。

アルミノ珪酸塩ガラスは、耐熱性であり、また耐水、耐風化性が優れ、強度強度も小さい等の特

性を持つていて、遮光性、ガラス遮光性研究に使用されている。

従来実用化されているアルミノ珪酸塩ガラス、即ち、一般式 $\text{R}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (ただし、RはCa、Mg等のアルカリ土類金属を表す)で表されるアルミノ珪酸塩ガラスの代表的なものとしては、例えばアメリカのOCF社が開発した通称Sガラスと呼ばれる特殊ガラス遮光材、Corning社の遮光ガラス(No.1720)、さらに通称Sガラスと呼ばれる遮光用ガラスが知られている。Sガラスは $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ の組成のもので、アルカリ土類金属として MgO を単独使用し、その溶融温度は1700℃と高く、その融点が困難である欠点がある。遮光ガラスNo.1720およびSガラスは $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ の組成のもので、その代表組成は、(C.R.C. Hand book of Material Science. 1973. P.323～328) (モル%で示す)

(1)

(2)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	CaO
モルタルガス 91726	62.9	10.6	4.3	0.01	11.3	9.3
モルタル 5.4.3.2	58.3	9.2	6.3	0.01	26.3	
	55.7	8.3	9.0	7.0	19.3	

であり、このガラスを $(\text{CaO} + \text{MgO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系ガラスと見ると、 $\text{RO} : (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ であるが、 $(0.28 \sim 0.42)$ となり易い傾向を示す。その反応は、ガラスが融解し、又は融解過程では、反応により生成することが出来である。そのため本報結果を以下するたゞ B_2O_3 を混合せしめていると思われる。しかし、 B_2O_3 は易燃である上、その製造の問題が既に解決した B_2O_3 が混入し、混入した B_2O_3 が公害となる大きな問題がある。

本研究は従来のアルミニウム酸セメントガラスの欠点及び問題点を解決すべくなされたもので、第1の目標は積極的に公害物となる SiO_2 を使用するところなくして、耐熱温度が $1400^{\circ}C$ ~ $1670^{\circ}C$ の低温熟成のアルミニウム酸セメントガラスを実現するにある。第2の

(3)

115056 - 51252 (2)

目的的易燃物で、ガラス瓶を温度ならずで加熱後
変形温度の低いアルミニウム焼成ガラスを提供する
にあら、誤了の目的はその難燃が容易で、公害性
がなく、しかもを容易に燃えられるアルミニウム焼成ガ
ラスを提供するにあら。

本研究では、耐火目的を達成すべく研究の結果、
 RO = 42.0, SiO₂の玻璃鋼化を考慮するとみて、
 ROとしてCaOとMgOとを用いた。しかも、耐火性
 に使用するときは、8.0, を使用することなく、
 ガラス板は温度をさらに耐熱強化の程度を差し
 て下さり、耐熱条件が1400～1470℃で2～30
 分であるアルミニウム酸ガラスが得られることを
 見出した。

本取扱書はガラス焼成時の乾燥・加熱時間に対するガラス形成の影響について解説するため、DIN 52228 (烧成時間の決定) 、 DIN 52224 (加熱温度の決定) の決定により得られた結果について解説した。

熱膨脹係数より求められる熱移動度は、DIN 52226 により一定の昇温速度下に得られる熱電 -

(५)

熱膨脹係数の異常点化相当する濃度であり、この濃度における実験ガラスの軟化係数は程度 10^{13} ポアズである。また軟化濃度は所調ガラス状態の上強度度に相当し、所調弾性などの境界濃度に対する相應となつてゐる。

ガラスの粘度—軟化温度特性はガラス和成の基礎 (10^2 ポアズ以下), 塑形温度 ($10^3\sim 10^4$ ポアズ) に対し敏感を重視であり, 硬化 (塑性性質) の發展をまたないで, 比的的低粘 (軟化性質) における屈折特性から, が当条件における特性を既定することができる。この目安は軟化温度や变形温度の極まで、曲者の厚さである。軟化温度と变形温度の差の小さいガラスは作用を緩慢延滞の長い特性的ガラスである。

RO + Al₂O₃ - SiO₂ 系ガラス化において、RO が CaO と MgO と、CaO と H₂O の分子モル比を変化させた化合物を用いたガラスについて、平均酸量を算出せり。新規化合物、酸量強度を算出せり。また算出した結果、既刊の通りであら。特に示したガラスの基本酸性は、RO のモル比、Al₂O₃ / 10

{ 5 }

モル比、 $\text{SiO}_2 : \text{SO}_3$ モル比で、 $\text{CaO} : \text{MgO}$ のモル比を $10 : 0.7 : 1.3 : 1.1 : 1.1 : 1.1 : 1.1 : 1.1 : 1.1 : 1.1$ とした。

第 1 図が示すように、平均組成を取れば MgO の増量に伴い逐段的に減少するが、軟化温度と軟化速度を併せて CaO と MgO の比が 0.4 附近で最大を示し、 CaO と MgO が混食している部分が広がりを下す。そして CaO/MgO が 3 : 1 ～ 1 : 3 の場合、 t_{g} と t_{d} がほぼ一定となり、 $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ の組合せを除し、 t_{g} で $200 \sim 210^{\circ}\text{C}$ 、 t_{d} で $140 \sim 150^{\circ}\text{C}$ と F している。また、 t_{g} 、 t_{d} の低下現象と共に、ガラス共晶の定性的組成から CaO と MgO とを同時に混合して作ったガラスが $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 組合せを焼成して作ったガラスより軟化しやすいことが分った。

また、 CaO と MgO の混合比によっては、 td が
以下では MgO が 20 ～ 40 モル %、 Al_2O_3 が 3 ～ 5
モル %、 SiO_2 が 45 ～ 48 モル % の組成で最高値
が得られた。この CaO と MgO の混合比は、ガラス耐熱
性より効果のある組合モル比の範囲が変化する。

$$\text{BQ} = (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2) \text{ wt\%} \approx 30 \text{ wt\%}$$

{ 6 }

セモウリ・セカウラ (0.81 ~ 0.43) : これが大きく、80の値がこれよりも小さくなら、供給電力がセモウリセカウラ化が西側となり、80の値がこれよりも小さくなら、供給電力がセモウリセカウラとなり、その結果生ずる燃焼のため、瓦斯をガラスが消費し、また瓦斯が燃焼では瓦斯をもよる瓦斯が燃焼となる。又
 $16.0 : SiO_2$ カテ : 91 ~ 16 : 44 セモウリであることがよい。16.0 カテより少くなら、供給電力が最も多くなり、瓦斯のあるガラスが消費し、これより多くなると、供給電力が上昇し、また瓦斯もあくなり瓦斯の少ないガラスが消費されない。

以上のように、これをきめると、鉛遮光灰の鉛
のアルミニウム酸鉛ガラスにおいて、 320° 、 260° 、
 210° などの融解温度下限（融点）を算出するこ
とをくして、 CaO と Al_2O_3 の等摩ル部分の配合物を作
成することによって、熱酸化し得られる融れた
物質を有するものである。ただし、更に熱酸化
を増大するため、所成物下限を算出することは
可能がない。

CaO・MgOの一半をZnOで置換した場合の比.

{ 7 }

4. その他の種は次の通りである。 Al_2O_3 , SiO_2 が
10. カモルもの部分である。

CaO	MgO	ZnO	tg. °C	td. °C	soft. °C	Red.
11.3	26.7	-	762	793	614	
11.7	23.3	3	748	772	572	
10	20	10	736	769	567	

同様に、 SiO_2 の 1% を TiO_2 (1.2% もしくは 2%) で置換した場合、 SiO_2 が 21°C 、 TiO_2 が 24°C で低下し、 SiO_2 が 0.42×10^{-4} /% で増加して、しかし各者の TiO_2 の添加は、酸化チタンの低下、及ぶ失活を生じ易くなるのでさけるべきである。

માનની

RO - Al_2O_3 - SiO_2 系ガラスにおいて、 RO 40 モル %, Al_2O_3 10 モル %, SiO_2 , 50 モル % の組成とし、 CaO と MgO の組合せを考えて取扱とした。

ガラス 100 パート相当する充分純度の Li_2O 99.5 % の 100 パートのルソボに充電し、電極をガラス管内に挿入し、1450 ~ 1550 °C で 2 ~ 3 時間加熱した。被膜が均質化した後、ルソボから取出し、内

(8)

す。 α の変化する関係式である。

各物を馬糞利レンガ上に廻し出して雨細雨化させ
き

これを 10 より 30 °C 高い温度まで加熱して帶を
発生した。CaO : MgO が 1/2/1, CaO : MgO が 3
: 1, CaO : MgO が 1 : 3 の場合における t_d は

25. どの頃までの事ですか。

CaO	MgO	zg. °C	td. °C	α $10^{-3}\%$
3	1	762	795	7.1
1	1	763	797	6.6
1	3	765	800	5.7

であつた。 η_5 、 η_d 、 η_s の測定は前記の方法で行つた。 CaO 、 KNO_3 の濃度の測定は前記セルを使用した船形セル比吸して、平行して、 η_5 で 20°C 、 η_d で 10°C にして測定した。

をつて、CaO、MgOの単純抽出の場合は、1500℃でこの吸着を防ぐ必要があると想われる。

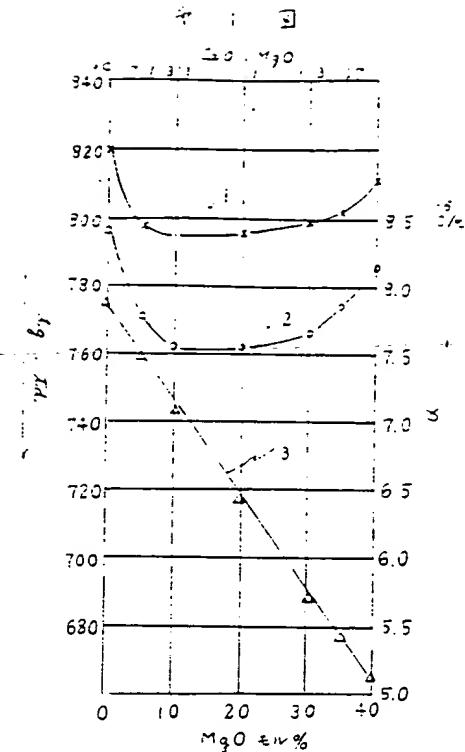
本邦の開拓を図る

又図は $RO - Al_2O_3 - SiO_2$ 系ガラスにおける RO における CaO 、 Na_2O の量比、組合の種別上なる。

新发现的人类化石及体质人类学研究

191

101



特許第56-51252(4)

特許第56-51252(4)

昭和55年5月27日

特許庁長官 日本特許局

著者の氏名

昭和54年5月27日

著者の名前

アルミニウム複合ガラス

特許主を定める

特許との関係 特許出願人

住所 改良版新治品耐火アーリング

氏名 日本技術研究開発研究所長

田中貴吉

特許出合の日付 自然発見

特許化により増加する発明の数 なし

特許の特徴

本発明の特許請求の範囲、発明の実施を説明及び

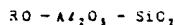
図面の簡単な実用の組合せに記載

特許の内容

発明のとおり

(1) 特許請求の範囲を次の通り訂正する。

1. SiO_2 45～65モル%、 Al_2O_3 1～20モル%、アルカリ土類金属複化物 20～45モル%を基本組成とする一般式



(ただし、RはCa、Mg等のアルカリ土類金属を表わす)系ガラスにおいて、RO : ($Al_2O_3 + SiO_2$)のモル比が45～35～70、ROがCaOとMgOとかなり、CaO : MgOのモル比がアルカリ土類複合物を示す: 1～3: 1であることを特徴とするアルミニウム複合ガラス。」

2. SiO_2 の一あるいは ZnO または TiO_2 、若しくはその混合物で構成した特許請求の範囲第1項記載のアルミニウム複合ガラス。

(2) 第2頁最終行「で示す」を「化粧算」と訂正する。

(3) 第2頁2行「となり」の次に「通常の発熱温度では」を挿入する。

(1)

(4) 第2頁2行「気泡のため」を「気泡が発生しないため」と訂正する。

(5) 第2頁下から4行「位置度」を「位置度」と訂正する。

(6) 第2頁下から2行「たる」を「たる」と訂正する。

(7) 第6頁3行、6行、9行、10行、11行及び12行「たる」、「たる」を「たる」、「たる」とそれぞれ訂正する。

(8) 第7頁1行「すなわち(0.51～0.43): 1」を削除する。

(9) 第7頁2行「発熱度」の前に「通常の発熱温度では」を挿入する。

(10) 第7頁2行「気泡のため」を「気泡が発生しないため」、」と訂正する。

(11) 第7頁2行「 Al_2O_3 ……モル%である」と「 Al_2O_3 45～65モル%に対し1～20モル%である」と訂正する。

(12) 第7頁下から2行「現在以下同」を「発熱温度下同」と訂正する。

(2)

(13) 第 2 行終行「CaO : MgO」を「SiO₂」と訂正する。

(14) 第 2 行終行「tg」を「td」と訂正する。

(15) 第 3 行～14 行を次の通り訂正する。

（16）この値は次の通りである。

20(CaO : MgO = 1 : 1) : MgO₂ はそれぞ

れも、のモル比の値である。

SiO ₂	CaO	tg	td	a
(モル比)	(モル比)	°C	°C	wt% / °C
0	-	773	707	5.3
33	3	747	774	5.4
50	10	730	764	5.5

(17) 第 2 行「tg」、「td」をそれぞれ「td」、「td」と訂正する。

(18) 第 2 行～3 行、6 行、7 行、11 行、12 行を
及び終行「tg」、「td」をそれぞれ「td」、「td」と訂正する。

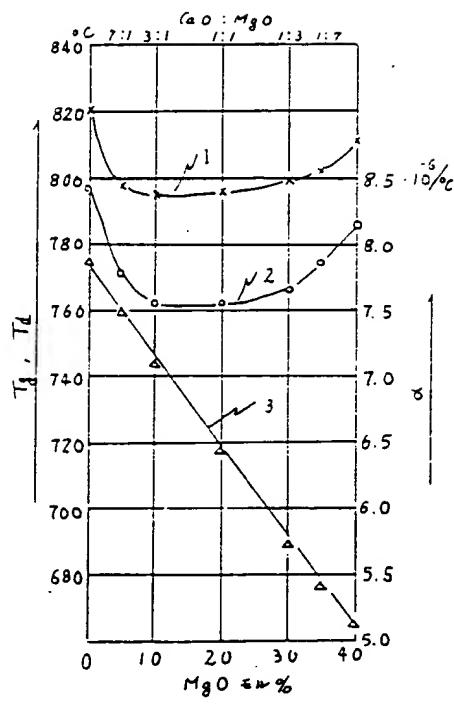
(19) 第 10 行「td」を「Td」と訂正する。

(20) 第 10 行～2 行以下に次の文を挿入する。

(3)

(4)

第 1 図



Your Ref.: Case 700 X-607

cited reference A.

(Extractive translation)

Patent Laid-Open Gazette

Patent Laid-Open No. Sho 56-54252

Patent Laid-Open Date: May 14, 1981

Patent Application No. Sho 54-129129

Patent Application Date: October 5, 1979

Inventor: Yashushi Hasegawa

Applicant: President of National Institute for Researches in
Inorganic Materials of Science and Technology Agency

Title of the Invention: Aluminosilicate glass

The Claims:

1. An aluminosilicate glass belonging to a class represented by the general formula $RO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ wherein R represents an alkaline earthmetal such as Ca, Mg or the like, having a basic composition consisting of 45-65 mole % of SiO_2 , 5-20 mole % of Al_2O_3 and 20-45 mole % of alkaline earth metal oxide, wherein a mole ratio of $RO:(Al_2O_3+SiO_2)$ is from 45:55 to 30:70; RO consists of CaO and MgO; a mole ratio of CaO:MgO is from 3:1 to 3:21; and a mole ratio of $Al_2O_3:SiO_2$ is from 5:50 to 20:50.

2. An aluminosilicate glass according to Claim 1, a part of SiO_2 is substituted with ZnO or TiO_2 or a mixture thereof.

Column (3), line 17 - column (4), line 13

The first object of the present invention is to provide aluminosilicate glass having a low fusing temperature of 1400°C - 1470°C , without using B_2O_3 which is expensive and a source of environmental pollution. The second object is to

provide aluminosilicate glass which is easily fusible, and low in a glass transition temperature and a linear expansion deformation temperature. The third object is to provide aluminosilicate glass which is readily prepared, does not become an environmental pollution source, and is inexpensive.

As a result of research in achieving the above objects, the present inventor found that where a ratio of RO, Al_2O_3 and SiO_2 in raw material is specified, and CaO and MgO as RO are used together and in a specific ratio, aluminosilicate glass can be obtained in which the glass transition temperature and linear expansion deformation temperature are significantly lowered and which is fused at the temperature of 1400 - 1470 °C for 2-3 hours.

Column (5), line 15 - column (6), line 3

Fig. 1 shows the measurement results of an average linear expansion coefficient " α ", a glass transition temperature "tg", and a linear expansion deformation temperature "td" of RO- Al_2O_3 - SiO_2 type glass in which RO is CaO or MgO or a mixture of CaO and MgO with a mole ratio of CaO:MgO being changed. The basic composition of glass as shown in Fig. 1 is 40 mole % of RO, 10 mole % of Al_2O_3 and 50 mole % of SiO_2 , and the mole ratio of CaO:MgO is 10:0, 7:1, 1:3, 1:1, 1:3, 1:7, or 0:10. (See Fig. 1 in reference A.)

Column (6), line 11-19

According to qualitative observation on fusion of those glasses, it was found that glass prepared by adding CaO and MgO together was more readily fused than glass to which either CaO or MgO was added.

The phenomenon of lowering t_g and t_d due to the addition of CaO and MgO was recognized in the range that RO was of 20-45 mole %; Al_2O_3 , of 5-20 mole %; and SiO_2 , of 45-65 mole %. A range in which the effect of adding CaO and MgO is exerted is changed in dependence upon the composition of glass.